Físico-Química Experimental II

Bacharelado em Química
Engenharia Química

Prof. Dr. Sergio Pilling

Prática 8 – Determinação da capacidade tamponante de soluções tampões.

1) Objetivos da aula

Entender o funcionamento de uma solução tampão e determinar a capacidade tamponante de diferentes soluções tampões (ácido fraco + sal associado; saliva)

2) Introdução

As soluções tampões são soluções que resistem a mudanças de pH quando a elas são adicionados ácidos ou bases ou quando uma diluição ocorre. Essa resistência é resultado do equilíbrio entre as espécies participantes do tampão. Um tampão é constituído de uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada ou de uma base fraca e seu ácido conjugado. Existem diferentes tipos de soluções tampão, funcionando em diferentes faixas de pH, tanto em sistemas biológicos como em processos industriais. As soluções tampão são essências para os sistemas biológicos devido a regulação do pH tanto no meio intracelular quanto extracelular. A regulação do pH nesses meios é importante para o equilíbrio químico dos sistemas.

Quase todos os processos biológicos são dependentes do pH; uma pequena variação na acidez produz uma grande variação na velocidade da maioria destes processos. O pH do sangue de mamíferos é um reflexo do estado do balanço ácido-base do corpo. Em condições normais, o pH é mantido entre 7,35 e 7,45 devido a uma série de mecanismos complexos que compreendem produção, tamponamento e eliminação de ácidos pelo corpo. Um papel importante neste equilíbrio é desempenhado por sistemas inorgânicos, tais como $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, $CO_2/H_2CO_3/HCO_3^-$, e grupos orgânicos ácidos e básicos, principalmente de proteínas. Uma diminuição (acidose) ou aumento (alcalose) do pH do sangue pode causar sérios problemas e até mesmo ser fatal. A acidose metabólica é a forma mais freqüentemente observada entre os distúrbios do equilíbrio ácido-base. Pode ser causada por diabetes grave, insuficiência renal, perda de bicarbonato por diarréia e hipoxia ou isquemia, durante, por exemplo, exercício físico intenso. Uma compensação natural da acidose metabólica pelo corpo é o aumento da taxa de respiração, fazendo com que mais CO_2 seja expirado.

Tecidos vivos de plantas também são tamponados, embora menos intensamente. O pH normal em tecidos vegetais varia entre 4,0 e 6,2. Nestes tecidos, os principais tampões são fosfatos, carbonatos e ácidos orgânicos, como o málico, cítrico, oxálico, tartárico e alguns aminoácidos.

Dentre os fluidos biológicos, a saliva também constitui uma solução tampão, com a função de neutralizar os ácidos presentes na boca, evitando o desenvolvimento de bactérias que formam a placa bacteriana. A saliva é composta de moléculas viscosas de cadeia larga. Estas moléculas se depositam nos dentes e formam uma matriz. Esta matriz viscosa proporciona uma área ideal para fixação e precipitação do fosfato de cálcio em pH alcalino. O pH da saliva é de 6.8 a 7.2. Entretanto, este pH sofre variações no decorrer do dia em função do tipo de dieta alimentar, hábitos de higiene bucal, fluxo salivar, etc. Por exemplo, o pH normal da saliva varia entre 6,8 e 6,9 no intervalo entre as refeições e de 7,0 a 7,2 enquanto comemos. Quando o pH oscila, a saliva atua como um sistema tampão que promove o retorno do pH aos padrões ideais auxiliando na manutenção da homeostase. Esta

capacidade tampão da saliva protege a boca de duas maneiras: i) preserva o equilíbrio da microbiota bucal evitando a colonização de bactérias potencialmente nocivas. ii) neutraliza os ácidos produzidos pelos microrganismos que se fixam na placa bacteriana. O poder tampão da saliva e devido a diversas espécies químicas presentes, por exemplo, mucinato/mucina, HCO^-_3/H_2CO_3, $HPO^{--}_4/H_2PO^-_4$, bicarbonatos, fosfatos e proteínas, sendo o bicarbonato o mais importante. O dente e a saliva estão sempre trocando sais minerais. Entretanto, quando a saliva se torna ácida, o esmalte dentário passa a doar mais sais minerais ao meio bucal. Assim, o dente torna-se mais suscetível à **cárie**. O excesso de sais minerais presentes numa saliva com pH básico interfere na troca equilibrada deles entre o esmalte dentário e a saliva. Esta situação propicia maior deposição de sais minerais na superfície do dente favorecendo a formação do **tártaro**.

O solo também age como um tampão tampão e resiste às mudanças em pH, mas a sua capacidade tamponante depende do seu tipo. Tal propriedade advém da capacidade de trocar cátions com o meio. Esta troca é o mecanismo pelo qual K+, Ca2+, Mg2+ e outros metais essenciais, são disponibilizados às plantas.

Na indústria de alimentos, alguns ácidos e bases (ácido cítrico, ácido adípico, bicarbonato de sódio, ácido lático, ácido fosfórico) são usados como agentes de processamento para o controle da acidez e alcalinidade de muitos produtos alimentícios. Dependendo da quantidade desses aditivos e da acidez ou alcalinidade do alimento antes da adição destes compostos, pode ocorrer a formação de sistemas tampões ou estes simplesmente funcionam como agentes neutralizantes. Estes tipos de aditivos são usados em gelatinas, fermento, processamento de queijo e em bebidas refrigerantes (Snyder, 1995). Em alguns casos, a própria solução tampão (ácido lático/lactato de sódio) é adicionada ao alimento, com a função de agente conservante, evitando a deterioração por bactérias e outros microrganismos (Zeitoun e Debevere, 1992). Neste caso, as substâncias do tampão são utilizadas como agentes antimicrobiais mantendo o alimento com o pH baixo e conseqüentemente evitando o desenvolvimento de microrganismos, como fungos e bactérias.

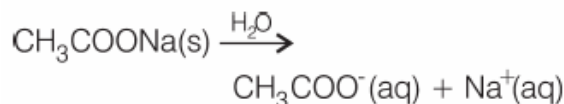
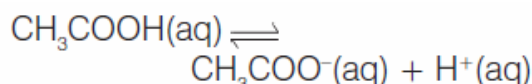
Outros exemplos de soluções tampões são: 1) Ácido acético + acetato de sódio, 2) Ácido bórico + borato de sódio, 3) Ácido cítrico + citrato de sódio, 4) Ácido fosfórico + fosfato de sódio 5) Amônia + cloreto de amônio, etc.. Para uma lista detalhada de diferentes soluções tampão e suas faixas de pH ver site: http://delloyd.50megs.com/moreinfo/buffers2.html

Como agem os tampões?

Os tampões têm a propriedade de resistir a mudanças no pH. Isto ocorre porque essas soluções contêm um componente ácido e um básico em sua constituição. Para que possamos entender o mecanismo de ação dessas soluções, vamos considerar o sistema tampão ácido acético e acetato de sódio. Desde que o sal (acetato de sódio) é um eletrólito forte, em solução aquosa estará completamente dissociado: O ácido acético estará em equilíbrio com seus íons:

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

O ácido acético estará em equilíbrio com seus íons:

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

Em algumas aulas anteriores aprendemos sobre a constante de ionização. Nesse caso, a constante de ionização para o ácido acético é dada por:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

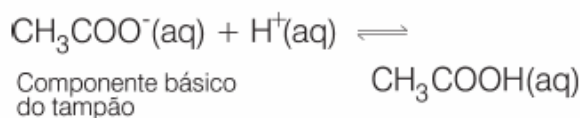
É importante ressaltar que, na solução tampão, a principal contribuição para a concentração de íons acetato, a base conjugada do ácido acético, é proveniente do sal. Portanto, a ionização do ácido acético é desprezível frente ao excesso de sal (efeito do íon comum), assim como é desprezível a hidrólise do íon acetato frente ao excesso de ácido acético. Por isso, é possível reescrever a expressão da constante de equilíbrio para o ácido acético, substituindo-se o termo $[CH_3COO^-]$ (que representa a base conjugada do ácido) por [Sal]:

$$K_a = \frac{[H^+][Sal]}{[CH_3COOH]}$$

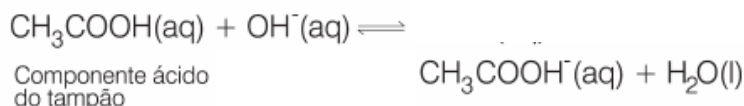
Assim, é possível verificar o que acontece com uma solução tampão, composta por ácido acético e acetato de sódio, quando a ela for adicionado um ácido ou uma base fortes.

Adição de ácido

Se um ácido for adicionado a um tampão, ocorrerá uma elevação da concentração dos íons $\mathbf{H^+}$ no meio (uma perturbação ao equilíbrio); de acordo com o *princípio de Le Chatelier*, essa perturbação será neutralizada pela base conjugada do tampão, restabelecendo o estado de equilíbrio, e o pH da solução irá variar pouco, conforme a reação abaixo:

$$\underset{\text{Componente básico do tampão}}{CH_3COO^-(aq)} + H^+(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq)$$

Adição de base

Se uma base for adicionada a um tampão, ocorrerá uma elevação da concentração dos íons $\mathbf{OH^-}$ no meio (uma perturbação ao equilíbrio); de acordo com o *princípio de Le Chatelier*, essa perturbação será neutralizada pelo ácido acético do tampão, restabelecendo o estado de equilíbrio, e o pH da solução irá variar pouco, conforme a reação abaixo:

$$\underset{\text{Componente ácido do tampão}}{CH_3COOH(aq)} + OH^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH^-(aq) + H_2O(l)$$

2) Capacidade tamponante de uma solução tampão

É importante lembrar que existe um limite para as quantidades de ácido ou de base adicionadas a uma solução tampão antes que um dos componentes seja totalmente consumido. *Esse limite é conhecido como a capacidade tamponante de uma solução tampão e é definido como a quantidade de matéria de um ácido ou base fortes necessária para que 1 litro da solução tampão sofra uma variação de uma unidade no pH.*

Esta habilidade em evitar uma mudança significativa no pH é diretamente relacionada à concentração total das espécies do tampão (ácidas e básicas), assim como à razão destas. A razão fundamental de uma solução tampão resistir a mudanças de pH resulta do fato de que íons hidroxônio ou hidroxila quando adicionados a este tipo de solução, reagem quantitativamente com as espécies básicas e ácidas presentes, originando o ácido fraco e a base fraca, respectivamente. Intuitivamente, é fácil constatar que quanto maior a concentração das espécies do tampão, maior será a quantidade de íons hidroxônio ou íons hidroxila necessários para a conversão completa dessas espécies a ácidos fracos e bases fracas. Ao final desta conversão, a razão entre a espécie predominante e a de menor quantidade do tampão torna-se elevada e a solução deixa de ser um tampão.

3) pH dos tampões: equação de Henderson-Hasselbalch

Os sistemas tampões são escolhidos de acordo com a faixa de pH que se deseja tamponar, utilizando-se a equação de Henderson-Hasselbalch. Com o propósito da derivação dessa equação, algumas considerações serão feitas a seguir.

De acordo com a teoria de ácidos e bases de Brönsted-Lowry, um ácido (HA) é uma espécie química doadora de prótons (H^+) e uma base (B) é uma espécie química aceptora de prótons. Após o ácido (HA) perder seu próton, diz-se existir como base conjugada (A^-). Da mesma maneira, uma base protonada é dita existir como ácido conjugado (BH^+). Segundo a teoria de pares conjugados ácido-base de Brönsted-Lowry, o íon acetato é a base conjugada conjugada do ácido acético. Para a reação de dissociação do ácido acético em meio aquoso descrita anteriormente, pode-se escrever a seguinte constante de equilíbrio:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \longrightarrow [H^+] = \frac{K_a\,[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Aplicando-se $-\log_{10}$ em ambos os lados da expressão acima e como por definição $pKa = -\log_{10} K_a$ e $pH = -\log_{10}[H^+]$, temos:

$$pH = pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

ou

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{Base conjugada}]}{[\text{Ácido}]}$$

ou ainda

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]}$$

Esta é a equação de Henderson-Hasselbalch, apenas uma forma rearranjada da expressão da constante de equilíbrio K_a, porém extremamente útil no preparo de tampões, pois além de permitir encontrar a proporção exata dos constituintes para a obtenção do pH desejado, possibilita estimar variações no pH dos tampões, quando da adição de H^+ ou de OH^-. Também permite o cálculo rápido do pH do tampão, quando a proporção dos componentes é conhecida.

É verificado que um tampão é mais efetivo a mudanças no pH quando seu pH é igual ao p*K*a, ou seja, quando as concentrações das espécies ácida e básica são iguais. A região de pH útil de um tampão é usualmente considerada como sendo de pH = p*K*a ± 1.

Quando a razão entre as espécies básica e ácida é igual a 1, o pH da solução tampão é idêntico ao p*K*a, e quando a razão é menor ou maior que 1, o pH é, respectivamente, menor ou maior que o p*K*a.

Curiosidade: A mudança de uma unidade na escala de pH representa uma mudança de 10 vezes da concentração anterior. Ou seja, um pH de 4.5 é 10 vezes mais ácido que o pH de 5.5, 100 vezes mais ácido que o de 6.5 e 1000 vezes mais ácido que o de 7.5.

4) Procedimento experimental.

Antes de iniciar o procedimento experimental é necessário calibrar o pHmetro. Para isso siga os passos descritos no manual de instruções do aparelho.

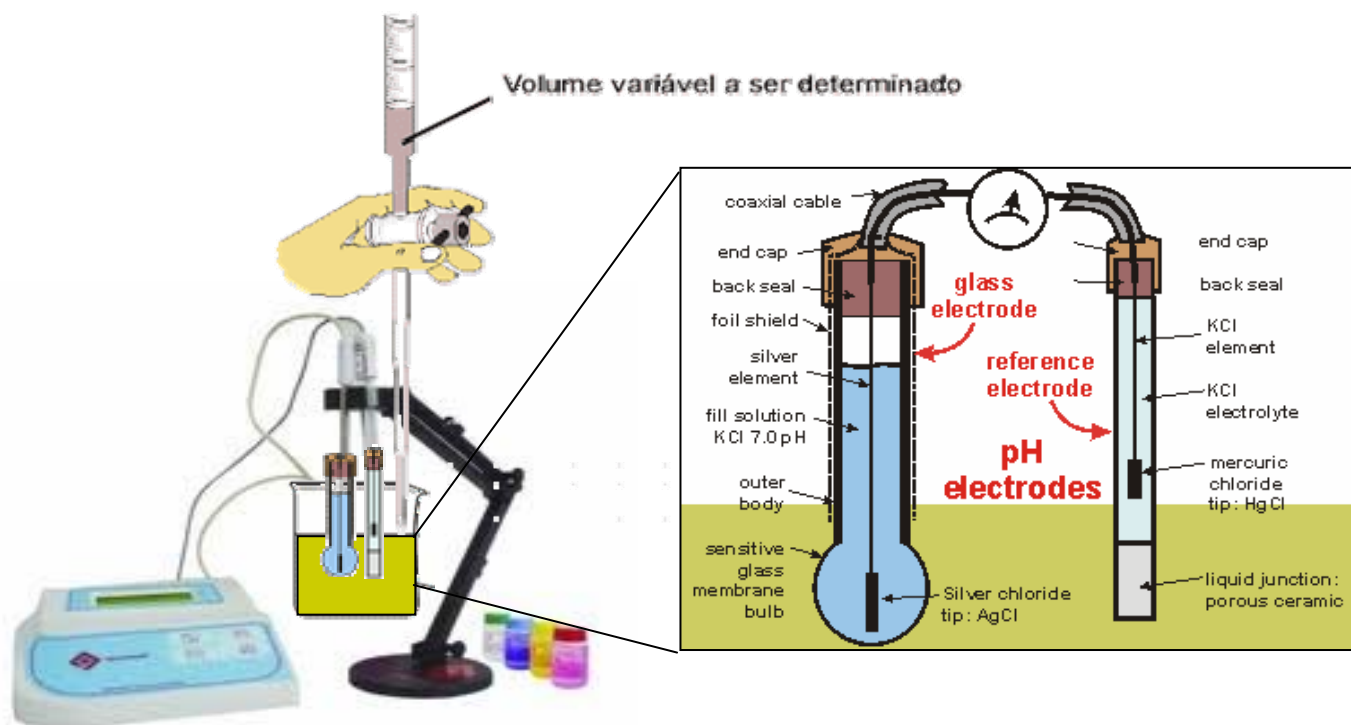



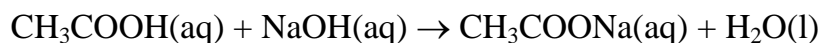
Fig. 1 - Esquema do aparato experimental utilizado.

EXPERIMENTO 1) Investigação da solução tampão de um acido fraco e seu sal associado (CH_3COOH + CH_3COONa) na presença de um ácido forte.

Materiais
- Vinagre branco;
- pHmetro; pipeta.
- 400mL HCl 0.1 mol/L.
- 1 béquer de 500.
- 4 béqueres de 200 mL.

A) Preparo das soluções tampão em diferentes concentrações

Nesta etapa devemos adicionar 2,7g de NaOH em 200ml de vinagre. Observação: A acidez media do vinagre é de cerca de 4% $\cong$ 0.67 mol/L. Quando se adiciona hidróxido de sódio à solução de ácido acético (vinagre), ocorre a neutralização do ácido, conforme reação abaixo:

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

e forma-se a solução tampão $CH_3COOH + CH_3COONa$.

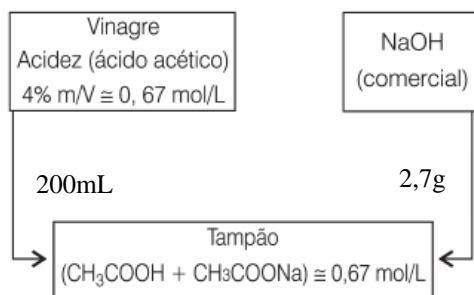



Fig. 2 - Esquema do procedimento experimental para a preparação das soluções tampão de $CH_3COOH + CH_3COONa$.

A partir dessa solução tampão, preparar 2 outras soluções fazendo diluições de 10x e 100x. Enumere os 4 béqueres de conforme a tabela abaixo:

#	soluções
1a	100 mL água destilada
2a	100 mL solução tampão (0,67 mol/L)
3a	100 mL solução tampão (0,067 mol/L)
4a	100 mL solução tampão (0,0067 mol/L)

B) Medir o pH da solução de HCl 0.1 mol/L.

C) Verificando o capacidade tamponante mediante a presença de um acido forte. Para cada uma das soluções numeradas iniciar a etapa de titulação usando como agente titulante o HCL e anotar o pH na tabela abaixo.

Solução 1a (água destilada)
Fazer passos de 0,5 mL.

Solução 2a
Fazer passos de 3 mL.

Solução 3a
Fazer passos de 2 mL.

Solução 4a
Fazer passos de 1 mL.

Volume do titulante (mL)	PH da solução	Volume do titulante (mL)	PH da solução	Volume do titulante (mL)	PH da solução	Volume do titulante (mL)	PH da solução

Apos o término de cada titulação limpe bem os materiais utilizados. Limpe a célula do pHmetro com água destilada e armazene-a no local apropriado.

D) Construir um único gráfico contendo todos os pontos listados nas tabelas acima mostrando a variação do pH de cada uma das soluções acima em função do volume do titulante. DICA: Para cada solução utilizar um símbolo (ou cor) diferente no gráfico.

Fig. 3 - Exemplo do gráfico contendo as 4 titulações

E) Vimos que capacidade tamponante é definida como a quantidade de matéria (mols) de uma ácido forte ou base forte necessária para que 1L de solução tampão apresente mudança de uma unidade no pH. Dessa forma determine a capacidade tamponante de cada uma das soluções acima. Como nesse experimento como estamos trabalhando com 100mL de cada solução a capacidade tamponante será obtida pela a quantidade de titulante (x10) necessária para que a mudança de pH seja de igual a - 1.

#	soluções	Capacidade tamponante (mols)
1b	100 mL água destilada	
2b	100 mL solução tampão (0,67 mol/L)	
3b	100 mL solução tampão (0,067 mol/L)	
4b	100 mL solução tampão (0,0067 mol/L)	

EXPERIMENTO 2) Investigação da solução tampão de um acido fraco e seu sal associado (CH_3COOH + CH_3COONa) na presença de uma base forte.

Materiais
- Vinagre branco;
- Hidróxido de sódio comercial;
- balanca analitica; pHmetro; pipetas.
- 400mL NaOH 0.1 mol/L
- 4 béqueres de 200 mL, 1 béquer de 500 ml.

A) Repita o procedimento descrito no item A do experimento 1 e prepare os 4 beckers conforme a tabela abaixo:

#	soluções
1a	100 mL água destilada
2a	100 mL solução tampão (0,67 mol/L)
3a	100 mL solução tampão (0,067 mol/L)
4a	100 mL solução tampão (0,0067 mol/L)

B) Medir o pH da solucao de NaOH 0.1 mol/L.

C) Verificando o capacidade tamponante mediante a presença de uma base forte com o auxílio de um pHmetro. Para cada uma das soluções numeradas iniciar a etapa de titulação utilizando como agente titulante o NaOH (0.1Molar) e anotar o pH na tabela abaixo:

Solução 1b (água destilada)
Fazer passos de 0,5 mL.

Volume do titulante (mL)	PH da solução

Solução 2b
Fazer passos de 3 mL.

Volume do titulante (mL)	PH da solução

Solução 3b
Fazer passos de 2 mL.

Volume do titulante (mL)	PH da solução

Solução 4b
Fazer passos de 1 mL.

Volume do titulante (mL)	PH da solução

Apos o término de cada titulação limpe bem os materiais utilizados. Limpe a célula do pHmetro com água destilada e armazene-a no local apropriado.

D) Construir um único gráfico contendo todos os pontos listados nas tabelas acima mostrando a variação do pH de cada uma das soluções acima em função do volume do titulante. DICA: Para cada solução utilizar um símbolo (ou cor) diferente no gráfico.

Fig. 4 - Exemplo do gráfico contendo as 4 titulações

E) Determine a capacidade tamponante de cada uma das soluções acima. Como nesse experimento como estamos trabalhando com 100mL de cada solução a capacidade tamponante será obtida pela a quantidade de titulante (x10) necessária para que a mudança de pH seja de igual a + 1.

#	soluções	Capacidade tamponante (mols)
1b	100 mL água destilada	
2b	100 mL solução tampão (0,67 mol/L)	
3b	100 mL solução tampão (0,067 mol/L)	
4b	100 mL solução tampão (0,0067 mol/L)	

EXPERIMENTO 3) Investigação da capacidade tamponante da saliva na presença de uma acido forte.

Materiais:
- Saliva (± 20mL); pHmetro;
- 100mL HCl 0.01 mol/L; 100mL NaOH 0.01 mol/L
- 4 béquer de 200 mL

A) Prepare 2 amostras de saliva, contendo 10 mL cada, em dois béqueres de 200 mL (seja o mais higiênico possível neste processo). Enumere cada béquer e adicione 90 mL de água em cada béquer para que tenhamos 100mL de solução. Supondo que a densidade da saliva é a mesma da água (densidade da *água = 1 g/cm^3 1,*0 g/*mL)* cada béquer devera ter 10g de saliva. Calcule a concentração comum (g/L) e o título (%) dessa solução.

B) Prepare o aparato experimental para realizar a titulação com o pHmetro. No primeiro béquer será utilizado como agente titulante a solução de HCL (0.01 molar) e no segundo béquer a solução de NaOH (0.01molar). Realizar a etapa de titulação em cada béquer adicionando o titulante em passos de 1 em 1 mL. Anotar os valores de pH das soluções nas tabela abaixo.

Titulando com HCl
Fazer passos de 1 mL.

Volume do titulante (mL)	PH da solução

Titulando com NaOH
Fazer passos de 1 mL.

Volume do titulante (mL)	PH da solução

Após o término de cada titulação limpe bem os materiais utilizados. Limpe a célula do pHmetro com água destilada e armazene-a no local apropriado.

C) Construir um único gráfico contendo todos os pontos listados nas tabelas acima mostrando a variação do pH de cada uma das soluções acima em função do volume do titulante. DICA: Para cada solução utilizar um símbolo (ou cor) diferente no gráfico.

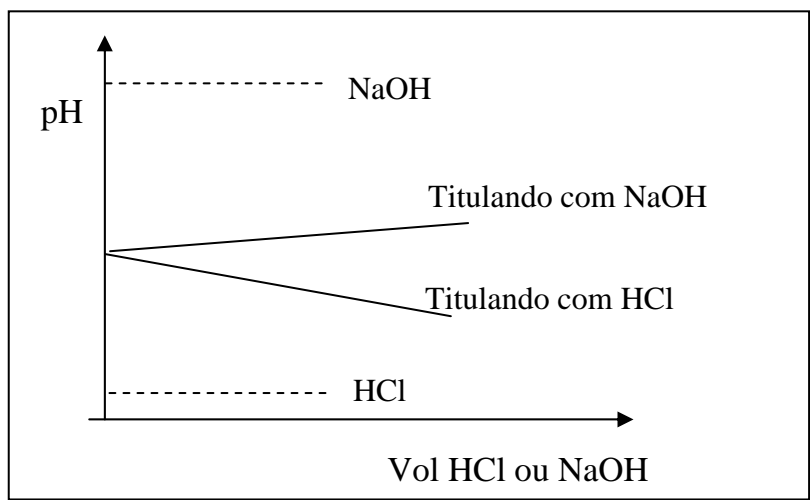



Fig. 5 - Exemplo do gráfico contendo as 2 titulações

D) Pelo valor do pH medido para a amostra de saliva, podemos dizer que seu doador é mais propicio a ter cárie ou tártaro?

E) Determine a capacidade tamponante da saliva em cada uma das circunstâncias (presença de acido forte ou base forte). Como nesse experimento estamos trabalhando com um volume de 10mL de saliva em 100mL de cada solução a capacidade tamponante será obtida pela a quantidade de titulante necessária (x100) para que a mudança de pH seja de igual a ±1.

#	soluções	Capacidade tamponante (mols)
1	100 mL de Saliva (C = g/L)	em meio acido →
2	100 mL de Saliva (C = g/L)	em meio básico →

Perguntas adicionais para o relatório:
1 - Como a concentração de um tampão afeta a sua capacidade tamponante?
2 - Um tampão mantém constante o pH de um meio indefinidamente?

4) Referências e bibliografia adicional:

- A. Vogel, (1981) *Química Analítica Qualitativa*, Editora Mestre Jou, São Paulo Ver. p. 60.
- P. W. Atkins e L. Jones, (2001). *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, Bookman, Porto Alegre Ver Cap. 11.
- J. B. Russel, (1982) *Química Geral*, Editora McGrawHill, São Paulo Ver. Cap. 16, p.521.
- D. A. Skoog, D. M. West e F. J. Holler, (1997) *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing. Ver Chapter 10, p. 200.
- D. Harris, *Exploring Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company, N. York (1997) Ver. Chapter 10.
- Marks, Marks and Smith, (1996) Basic medical Biochemistry, Editora Williams & Williams, Capítulo 4: Acids, Bases, and Buffers, Páginas 37- 42
- de Oliveira M. A. B., (2010) Padronização, ph e solução tampão. Ed. Noryam, ISBN: 978-85-908065-4-7

Links:
- Conceito de Solução Tampão:
  http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf
- Solução tampão de baixo custo:
  http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc20/v20a11.pdf
- Faixa de PHs de diferentes soluções tampão:
  http://delloyd.50megs.com/moreinfo/buffers2.html
  http://microscopy.berkeley.edu/Resources/instruction/buffers.html
- Saliva:
  http://www.saliva.com.br/saliva/saliva/ph
- Capacidade tampão da saliva frente a diversos estímulos gustativos:
  http://www.unimep.br/phpg/editora/revistaspdf/revfol14_1art02.pdf
- Funcionamento do pHmetro

http://www.seafriends.org.nz/dda/ph.htm
http://www.explainthatstuff.com/how-ph-meters-work.html

Simulações on-line:
-Titulação ácido-base e pH
http://michele.usc.edu/java/acidbase/acidbase.html
http://phet.colorado.edu/en/simulation/acid-base-solutions
http://cheminfo.chem.ou.edu/~mra/Laboratory%20Simulations/ph_meter.html

- Poder tampão
http://web.williams.edu/Chemistry/dbingemann/Chem153/buffers.html
http://group.chem.iastate.edu/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/acidbasepH/ph_buffer.html
http://cheminfo.chem.ou.edu/~mra/Laboratory%20Simulations/pHbuffer20.html